

1 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD  
AN 1986-133870 [21] WPIDS  
DNN N1986-098946 DNC C1986-057247  
TI Conductive, fluorine polymer resin compsn. - contg. conductive filler and  
PTFE fine particles.  
DC A85 L03 X12  
PA (FJIE) FUJI ELECTRIC MFG CO LTD  
CYC 1  
PI JP 61069853 A 19860410 (198621)\* 4p <--  
ADT JP 61069853 A JP 1984-193102 19840914  
PRAI JP 1984-193102 19840914  
IC C08K003-04; C08L027-18; H01B001-20  
AB JP 61069853 A UPAB: 19930922  
Compsn. comprises (a) filler; (b) F-contg. polymer and (c) 5-30 wt.% PTFE  
fine particles (10 microns or less). Filler is, e.g. graphite, acetylene  
black, ketchen black, C fibre, Ag, Al, Cu or Ni particles, Al short fibre,  
stainless fibre, or glass fibre coated with metal such as Al. F-contg.  
polymer is, e.g. PTFE, polychooro trifluoroethylene, TFE  
hexafluoropropylene copolymer, etc.  
USE/ADVANTAGE - As PTFE fine particles fill between conductive filler  
and F-contg. polymer, compsn. obtd. has good air tightness and high  
tensile strength. It has high conductivity without losing intrinsic  
characteristics of the polymer.  
0.0  
FS CPI EPI  
FA AB  
MC CPI: A04-E08A; A04-E10; A07-A02B; A08-M09A; A08-R01; A08-R06; A09-A03;  
L03-A01B; L03-A02E  
EPI: X12-D01X

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-69853

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)4月10日

C 08 L 27/18

C 08 K 3/04

H 01 B 1/20

CAH

6681-4J

8222-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 導電性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭59-193102

⑯ 出 願 昭59(1984)9月14日

⑰ 発 明 者 河 島 朋 之 横須賀市長坂2丁目2番1号 株式会社富士電機総合研究所内

⑱ 出 願 人 富士電機株式会社 川崎市川崎区田辺新田1番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 山口 巖

## 明 細 書

発明の名称

1. 発明の名称 導電性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

導電性充てん材と含ふつ素ポリマーと粒子径10  $\mu\text{m}$  以下のポリテトラフルオロチレン微粒子5~30重量%を添加してなることを特徴とする導電性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の属する技術分野〕

本発明は導電性充てん材を含有する含ふつ素ポリマー組成物に関する。

〔従来技術とその問題点〕

含ふつ素ポリマーは他のポリマーと比較して、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、耐候性、電気絶縁性、非粘着性、潤滑性、気密性など多くの優れた性質をもっているため工業用材料から家庭用品に至るまで広く用いられているが、さらにこれらの優れた性質を大きく損うことなく異なる機能を併せもたせるために、他の材例を加えて複合材料として用いる試みがなされている。

従来、導電性充てん材とポリマーとを複合させることにより、単独では本来電気絶縁性をもつポリマーに導電機能を付与することなどがよく知られており、例えば特開昭57-200440号公報には、カーボンブラックを含有するフェノール樹脂成形材料、特開昭49-11911号公報や特開昭58-25368号公報にはカーボンブラックを含有する含ふつ素ポリマーの塗料組成物が開示されている。

しかしながら、導電性充てん材と含ふつ素ポリマーを複合させて導電性樹脂組成物を得るために、含ふつ素ポリマーをその導電性樹脂組成物のマトリックスとして使用するとき、含ふつ素ポリマーが固有の性質として非粘着性をもっているため、グラファイトや金属粒子などの導電性充てん材とマトリックスとなる含ふつ素ポリマーとの密着性が悪く、得られた導電性樹脂組成物は導電性充てん材とマトリックスとの境界面に形成される隙間を気体が透過するようになり、気密性を保持できないという欠点が生ずる。すなわち、導電性を付

与させるために充てん材を加えることが、含ふつ素ポリマー固有の優れた性質の一つである気密性を損うことになる。とくにこの樹脂組成物に高い導電性をもたせるように、導電性充てん材の含有量を増すにしたがつて、含ふつ素ポリマーの気密性が著しく低下するという相反関係がある。

したがって高い導電性を有し、かつ良好な気密性を保持する含ふつ素ポリマー組成物の出現が望まれている。

#### 〔発明の目的〕

本発明は上述の点に鑑みてなされたものであり、その目的は高導電性と良好な気密性とを兼備した含ふつ素ポリマー組成物を提供することにある。

(発明の要旨)  
本発明の導電性樹脂組成物は導電性充てん材と含ふつ素ポリマーの複合材に一次粒子の平均径が $10\mu\text{m}$ 以下のポリテトラフルオロエチレン(以下PTFEと略称する)微粒子5～30重量%を含有したものである。

#### 〔発明の実施例〕

以下本発明を実施例に基づき説明する。

製作方法はまず上記各原料をボールミルで約10時間混合し、導電性充てん材含有モールディングパウダーをつくり、次にこのパウダーを10メッシュの篩を通して金型中に均一に充てんした後、プレスを用いて金型を室温で $500\text{kg}/\text{cm}^2$ で加圧し、等圧圧縮成形法による予備成形体とする。さらにこの予備成形体を金属板の間に挟んだまま加熱炉に装入し、 $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ の昇温速度で $370^\circ\text{C}$ まで昇温して、この温度に約4時間保持した後、 $30^\circ\text{C}/\text{hr}$ の冷却速度で室温まで炉中冷却することにより焼成を完了する。かくして厚さ $1\text{mm}$ 、直径 $100\text{mm}$ の円板状成形体試料1が得られる。

#### 試料2

原材料と製造方法は試料1と同じであり、配合量のみを次のように変えたものである。

導電性充てん材： 40重量%

含ふつ素ポリマー： 45重量%

PTFE微粒子： 15重量%

#### 試料3

原材料は導電性充てん材のみ変え、他の原材料

本発明を遂行するに当り、本発明に係るPTFE微粉末を含有した試料3種類とこれと対比すべきPTFE微粉末を含まない比較試料4種類を下記の如く用意した。

#### 試料1

使用した原材料と配合量は下記の通りである。

導電性充てん材：平均粒子径 $10\mu\text{m}$ のグラファイト  
(日本黒鉛社製、商品名ACP)  
30重量%  
含ふつ素ポリマー：平均粒子径 $25\mu\text{m}$ のPTFEモールディングパウダー  
(ダイキン社製、商品名ポリフロムM-12)  
60重量%  
PTFE微粒子：平均粒子径 $7\mu\text{m}$ のPTFEワックス  
(ダイキン社製、商品名ルブロンL-5)  
10重量%

と製造方法は試料1、2と同じであるが配合量を次のごとく変化させた。

導電性充てん材：粒子径 $44\sim149\mu\text{m}$ のグラファイト

40重量%

含ふつ素ポリマー： 50重量%

PTFE微粒子： 10重量%

次に比較試料はいずれも前記試料1～3と同一成形方法による円板状成形体としたものである。

#### 比較試料1

原材料は導電性充てん材とPTFE微粒子を含まず前記試料1～3に用いたのと同じ市販の含ふつ素ポリマーのみとしたものである。したがって配合量は

含ふつ素ポリマー： 100重量%

ただしボールミル混合は行わず、10メッシュの篩を通したものをを用いた。

#### 比較試料2

原材料はあらかじめ導電性充てん材が含まれた市販の含ふつ素ポリマーのみを用いPTFE微粒子は

配合せず、ボールミル混合なしで10メツシュの篩を通したものである。配合量は

グラファイト30重量%

PTFEモールディングパウダー : 100重量%  
(ダイキン社製、商品名ポリフロ  
ンMG-2060)

#### 比較試料3

前記試料1~3と同一原材料、同一製造方法であるがPTFE微粒子を含まないものである。配合割合は

導電性充てん材 : 30重量%

含ふつ素ポリマー : 70重量%

#### 比較試料4

前記比較試料3の配合割合のみを変えたものである。

導電性充てん材 : 40重量%

含ふつ素ポリマー : 60重量%

以上各種試料を作製したがこれらに用いられる導電性充てん材はグラファイトのほかにもカーボン系ではアセチレンブラック、ケツチエンブラツ

ク、カーボン繊維など、金属系では銀粒子、アルミニウム粒子、銅粒子、ニッケル粒子、アルミニウム短繊維、ステンレス繊維など、複合材料としてアルミニウムなどの金属をコーティングしたガラス繊維などを用いることができる。また含ふつ素ポリマーとしてはPTFEのほかポリクロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリふつ化ビニデリン、ポリふつ化ビニル、含ふつ素エポキシ樹脂、含ふつ素シリコーン樹脂などを用いてもよい。本発明に寄与する一次粒子の平均粒子径が10 $\mu$ m以下のPTFEとしては、乳化重合により製造されるデイスパーション、デイスパーションから分離した一次粒子の平均粒子径0.2~0.4 $\mu$ mのPTFEファインパウダー、PTFEを熱分解し粉碎した低分子量のPTFEワックスなどがある。

一方製造方法は上記の各成分を従来よく知られている方法にしたがつて混合し、成形加工されるが、混合方法にはボールミルのほか、ローミル、ニーダー、パンバリーミキサーなど、成形加

工方法は圧縮成形のほか押出成形、カレンダー成形、射出成形などを用いることができる。

次に以上のごとく得られた本発明に係る試料3種類と従来技術に基づく比較試料4種類の円板状成形体についてそれぞれ以下に述べる気体透過量の測定すなわち気密性の評価と電気抵抗の測定すなわち導電性の評価を行なった。

気体透過量の測定は各試料の両主面に当接されるゴムパッキングにより密閉室を形成して測定有効面積が35.2 $\text{cm}^2$ となるようにし、一方の面に0.2kgの窒素ガス圧力をかけ、試料を通過して他方の窒素ガス圧をかけてない面から洩れる窒素ガスの量を室温で測定して気体の透過量とした。

電気抵抗の測定は厚さ1mmに成形された円板状の各試料を縦30mm、横30mmの正方形に加工した試験片を用いて、この試験片の両面に面積3.5 $\text{cm}^2$ になるように水銀電極を取りつけ、体積固有抵抗を電圧降下法により測定した。

これらの測定結果を第1表に示したが第1表には各成形体の配合量についても併記してある。

第 1 表

成 形 体	配 合 量 (重量%)			気体透過量 ( $\text{CC}/\text{mm}$ )	体積固有抵抗 ( $\Omega\text{cm}$ )
	導電性 充てん材	含ふつ素 ポリマー	PTFE 微粒子		
試 料 1	30	60	10	0	7.3
2	40	45	15	0	2.3
3	40	50	10	0	1.8 $\times 10$
比較試料 1	—	100	—	0	10 <sup>18</sup>
2	100		—	1.8	2.7 $\times 10$
3	30	70	—	26.5	5.6
4	40	60	—	45.3	1.1

第1表から本発明によるPTFE微粒子を添加した試料1~3は気密性が高く、しかも電気抵抗も低いことがわかる。これに対してPTFE微粒子を含まない比較試料1~4は、導電性充てん材の添加量にもよるが、気密性のよいものは電気抵抗が

高く、電気抵抗の低いものは気密性が悪く、この両者を満足するものは得られていない。

このことは本発明の組成物は導電性を付与するために加えた充てん材と含ふつ素ポリマーとの密着性の悪さのために生ずるこれらの隙間をPTFE微粒子が埋め、その隙間を気体が流通するのを阻止しているからである。

したがって隙間を埋めるPTFE粒子は微粒子であつて、一次粒子の平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、通常圧縮成形などに使用される平均粒子径が $20\sim 600\mu\text{m}$ のPTFE粉末などでは、本発明による導電性組成物の気密性を向上させる効果を生むことはできない。

平均粒子径 $10\mu\text{m}$ 以下のPTFE粒子としては乳重合により製造されるデイスパージョン、デイスパージョンから分離した一次粒子の平均粒径 $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$ のPTFEファインパウダー、PTFEを熱分解した低分子量のPTFEワックスなどが用いられる。

PTFEの添加量は30重量%以上では成形性が

劣りまた5重量%以下では気密性が十分でないことから5～30重量%を最適範囲とする。

一方導電性充てん材と含ふつ素ポリマーの添加量は導電性をあげるために充填材を増し、含ふつ素ポリマーを少くすれば成形性が悪くなり、含ふつ素ポリマーが多く充てん材を減らすと成形性はよくなるが導電性が悪くなるという逆の関係にあるから導電性と成形性を勘案して決められるが、導電性充てん材は10～60重量%、含ふつ素ポリマーは30～85重量%とするのがよい。

また第1表には示していないが本発明のPTFE微粒子を含む成形体は引張り強度が大きく例えば試料3が $250\text{g}/\text{mm}^2$ であるのに対し試料1はほぼ2倍の $530\text{g}/\text{mm}^2$ が得られている。

以上のように気密性に優れ、高導電性を有し、しかも機械的強さも備えている本発明の樹脂組成物は各種の部材に応用することができ、例えば帯電防止材、発熱体、電極、電波吸収材など適用範囲は広い。とくに含ふつ素ポリマー以外の樹脂組成物では達成することができない高温または耐環

境性を必要とする条件下においても本発明の樹脂組成物は有効に働き、例えば $200^\circ\text{C}$ において導電性、ガスバリアー性および耐腐蝕性が要求される燃料電池のセパレート板などに用いて好適である。

#### 〔発明の効果〕

以上実施例で説明したように本発明の導電性樹脂組成物は導電性充てん材と含ふつ素ポリマーとをそれぞれ適量配合するとともにさらに粒径 $10\mu\text{m}$ 以下のPTFE微粒子を添加したために、通常導電性充てん材と含ふつ素ポリマーのみでは互に密着性が悪いため生ずる両者の結合間の隙間を形成することなく、PTFE微粒子が導電性充てん材と含ふつ素ポリマーの間を埋めて組成物を緻密なものとし、気密性を高めている。しかも本発明の樹脂組成物は含ふつ素ポリマーの固有の性質が損われずに高導電性を保持し、緻密な構造により大きな引張強さを付与されているので、優れた導電性樹脂組成物として適用範囲も広い。

山口 山 口

